

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

FOR

10,649,946

Dec - 03, 2003

PUBLICATION NUMBER : 05298917
PUBLICATION DATE : 12-11-93

APPLICATION DATE : 20-04-92
APPLICATION NUMBER : 04099656

APPLICANT : OKUNO CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MORITSU YUKIKAZU;

INT.CL. : H01B 1/16 C09D 5/24 H01C 7/04 H01C 7/10 H01G 1/01 H01G 4/12

TITLE : COMPOSITION FOR CONDUCTIVE ALUMINUM PASTE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a composition for a conductive aluminum paste which has high oxidation resistance and conductivity even if fired in air.

CONSTITUTION: A composition for a conductive paste consists of (i) 40-90wt.% of aluminum powder, (ii) 1-30wt.% of at least one kind of powders selected from carbon, germanium, tin, metal hydrides, and metal phosphides, and (iii) 9-40wt.% of glass powder.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-298917

(43) 公開日 平成5年(1993)11月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16	A	7244-5G		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
H 0 1 C 7/04				
7/10				
H 0 1 G 1/01		9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-99656

(22) 出願日 平成4年(1992)4月20日

(71) 出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72) 発明者 肥後 徹

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72) 発明者 和田 正敏

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72) 発明者 森津 幸和

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(74) 代理人 介理士 掛樋 悠路 (外4名)

(54) 【発明の名称】 導電性アルミニウムペースト用組成物

(57) 【要約】

【目的】 酸化抵抗性に優れ、空気雰囲気下で焼成しても優れた導電性を発揮できる導電性アルミニウムペースト用組成物を提供すること。

【構成】 導電性ペースト用組成物において、

(i) アルミニウム粉末 40～90重量%

(ii) 炭素、ゲルマニウム、スズ、水素化金属化合物及びりん化金属化合物から選ばれた少なくとも1種の粉末 1～30重量%、及び

(iii) ガラス粉末 9～40重量%からなることを特徴とする導電性アルミニウムペースト用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性ペースト用組成物において、

- (i) アルミニウム粉末 40～90重量%
- (ii) 炭素、ゲルマニウム、スズ、水素化金属化合物及びリン化金属化合物から選ばれた少なくとも1種の粉末 1～30重量%、及び
- (iii) ガラス粉末 9～40重量%からなることを特徴とする導電性アルミニウムペースト用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性アルミニウムペースト用組成物に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】従来、抵抗素子、セラミックスコンデンサー、サーミスタ、バリスタ、ガス放電表示管等の電極形成に用いられる導電性ペーストとしては、銀粉末等を導電体として配合してなる導電性銀ペーストが用いられている。しかし、かかる銀ペーストを用いて作製される電極は、その使用時の電氣的負荷によって電極中の銀成分が相互間で移動する現象（マイグレーション）を惹き起こす。しかも、直流型ガス放電パネルの電極に使用した場合には、銀とガス中に添加された水銀とがアマルガムを生成するという問題もある。従って、これらの問題を解消するために卑金属であるアルミニウムを導電体として配合した導電性アルミニウムペーストが開発されている。

【0003】しかしながら、上記導電性アルミニウムペーストでは、電極形成時の焼成により導電体たるアルミニウムが容易に酸化されてしまい、電極中でその酸化物が生成する。そのため、その電極の抵抗値の増大、即ち導電性の低下が惹き起こされるという問題が生じる。従って、上記導電性アルミニウムペーストを焼成する場合、これを還元性雰囲気下で焼成せざるを得なかった。

【0004】

【問題点を解決するための手段】本発明は、酸化抵抗性に優れ、空気雰囲気下での焼成後でも優れた導電性を発揮できる導電性アルミニウムペースト用組成物を提供することを目的とする。

【0005】本発明者らは、上記問題に鑑み、鋭意検討した結果、アルミニウムとガラスからなる混合物に特定の金属又は金属化合物を添加し、これを電極等に採用した場合には、空気雰囲気下での焼成による電極の酸化が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、導電性ペースト用組成物において、

- (i) アルミニウム粉末 40～90重量%
- (ii) 炭素、ゲルマニウム、スズ、水素化金属化合物及びリン化金属化合物から選ばれた少なくとも1種の粉末 1～30重量%、及び
- (iii) ガラス粉末 9～40重量%からなることを特徴

とする導電性アルミニウムペースト用組成物に係るものである。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】まず、第1の成分としてはアルミニウム粉末を用いる。このアルミニウム粉末は、例えば市販されているアルミニウム粉末等の通常のもので使用できる。配合量は40～90重量%、好ましくは60～80重量%とする。40重量%を下回ると導電体であるアルミニウム量が少なくなるために導電性アルミニウムペーストとしての特性が低下する。また90重量%を上回ると基板と導電体を密着させるバインダー量が少なくなるために基板と導電体との密着性が低下するので好ましくない。また、上記粉末の粒径は通常0.05～100 μ m程度とする。上記粒径が0.05 μ mを下回ると粉末保存時あるいはペースト加工時に酸化され易くなり、その安定性が失われる。また100 μ mを上回ると均一な分散を行なうことが困難となり、安定な電気抵抗値が得られなくなるので好ましくない。

【0009】第2の成分としては水素化金属化合物、リン化金属化合物、炭素、ゲルマニウム及びスズから選ばれた少なくとも1種の粉末を用いる。ここで水素化金属化合物は、例えば水素化チタン、水素化ジルコニウム、水素化ランタン、水素化ホルミウム、水素化セリウム、水素化バナジウム、水素化イットリウム、水素化ネオジウム、水素化ジスプロシウム、水素化エルビニウム、水素化ユーロビウム、水素化ガドリニウム、水素化ハフニウム、水素化ルテチウム、水素化ネオジウム、水素化イッテルビウム等々が挙げられる。またリン化金属化合物は、例えばリン化アルミニウム、リン化ホウ素、2リン化3カドミウム、2リン化カドミウム、3リン化コバルト、リン化銅、リン化鉄、リン化ガリウム、リン化インジウム、2リン化3マンガン、リン化ニッケル、2リン化3亜鉛、2リン化亜鉛等々が挙げられる。また炭素、ゲルマニウム及びスズは、その結晶構造がダイヤモンド形のもので好ましく、この結晶構造形であれば市販されている試薬などでも使用できる。配合量は1～30重量%、好ましくは5～10重量%とする。1重量%を下回ると十分な添加効果が得られず、30重量%を上回ると抵抗値増加抑制の効果が却って低下する。また、上記粉末の粒径は、通常0.05～100 μ m程度とする。上記粒径が0.05 μ mを下回ると保存時或いは加工時に金属粉末は酸化され易く、また金属化合物は分解され易くなり、100 μ mを上回ると均一な分散を行なうのが困難となり、安定な電気抵抗値が得られなくなるので好ましくない。

【0010】第3の成分としてはガラス粉末を用いる。この場合、使用できるガラス粉末は、その軟化点が通常350～500℃程度のものを用いるのが望ましい。また、ガラス組成は特に制限されず、例えばホウケイ酸鉛系ガラス、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸ビスマ

ス系ガラス、或いはこれらの系に Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 P_2O_5 等の公知の成分を1種又は2種以上含有するもの等が使用できる。配合量は9～40重量%、好ましくは10～30重量%とする。9重量%を下回ると導電体形成組成物と基盤素材との密着力が不十分となり、40重量%を上回ると抵抗値増加抑制の効果が却って低下する。また、上記粉末の粒径は通常 $100\mu\text{m}$ 程度以下とする。 $100\mu\text{m}$ を上回ると均一な分散を行なうのが困難となり、抵抗値が増加することになるので好ましくない。

【0011】以上の3成分の粉末を均一に混合すれば、本発明の導電性アルミニウムペースト用組成物が得られる。かかる組成物の使用に際しては、そのままの形態で使用することもできるが、エポキシ樹脂、その他有機溶剤に溶解させたセルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ロジン系樹脂、高融点脂肪酸等の汎用されている有機ビヒクル（バインダー）と共に混練することによってインク化してペースト状の形態で用いる場合には好適に印刷することが可能となる。尚、この場合の印刷は通常のパターン印刷等と同様の方法に従って行なうことができる。

【0012】本発明組成物が適用できる素材としては、 400°C 程度以上の耐熱性を有する材料であれば特に限定されず、実質的にあらゆる素材に適用することが可能である。この中でも特に、ソーダ石灰ガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸鉛ガラス等のガラス類、アルミナ系セラミックス、ジルコニア系セラミックス、チタン酸バリウム系セラミックス、酸化亜鉛系セラミックス、ベリリア系セラミックス、ホルステライト系セラミックス、マグネシア系セラミックス、チタン酸ジ*30

*ルコン酸鉛系セラミックス等の酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウム等の非酸化物系セラミックス等には最適である。

【0013】

【発明の効果】本発明の導電性アルミニウムペースト用組成物は、酸化抵抗性に優れ、空気雰囲気下で焼成しても優れた導電性を発揮することができるので、抵抗体素子、セラミックスコンデンサー、サーミスタ等の各種電子部品の電極用形成材料等として最適である。

【0014】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明瞭にする。

【0015】実施例1～20

アルミニウム粉末（粒径約 $3\mu\text{m}$ 、球状粒子）及びガラス粉末（ B_2O_3 16%、 SiO_2 10%、 PbO 66%、 ZnO 8%、軟化温度 485°C ）、並びに炭素、ゲルマニウム、スズ、水素化チタン粉末、水素化ホルミニウム粉末又はリン化アルミニウム粉末を表1に示すような配合で混合し、これに有機ビヒクルとしてエステル系有機溶剤にセルロース系樹脂を溶解させたものを添加して混練し、インク化してペースト状とした。

【0016】次にこのペーストを250メッシュ（乳剤厚 $15\mu\text{m}$ ）のスクリーンにてソーダ石灰ガラス基板上に直径1.5cmの円形パターンを常法に従って印刷し、これを 580°C で10分間焼成し、試料を作成した。

【0017】次いで、得られた試料のシート抵抗値を測定した。その結果を表1に記す。

【0018】

【表1】

表 1

成分(重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Al	70	70	70	70	70
ガラス粉末	29	25	29	25	20
Ge	—	—	1	5	10
Sn	1	5	—	—	—
シート抵抗値($\text{m}\Omega/\square$)	37.7	43.6	44.9	37.1	31.9

【0019】

※40※【表2】

表 1 (つづき)

成分(重量%)	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
Al	70	70	60	60	50
ガラス粉末	29	25	35	20	40
C	1	5	—	—	—
Ge	—	—	5	20	10
シート抵抗値($\text{m}\Omega/\square$)	46.8	50.2	53.3	59.3	65.0

【0020】

50 【表3】

表 1 (つづき)

成分(重量%)	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
Al	70	70	70	70	70
ガラス粉末	29	25	29	25	20
TiH ₂	—	—	1	5	10
H ₂ O	1	5	—	—	—
シート抵抗値(mΩ/□)	33.8	44.9	30.6	42.9	51.4

【0021】

10【表4】

表 1 (つづき)

成分(重量%)	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
Al	70	70	60	60	50
ガラス粉末	29	25	35	20	40
AlP	1	5	5	20	10
シート抵抗値(mΩ/□)	46.8	30.2	46.2	57.0	53.4

【0022】実施例21～25

アルミニウム粉末(粒径約3μm、りん片状粒子)及びガラス粉末(B₂O₃16%、SiO₂10%、PbO66%、ZnO8%、軟化温度485℃)、並びに炭素、ゲルマニウム又はスズを表2に示すような配合で混合し、これに有機ビヒクルとしてエステル系有機溶剤にセルロース系樹脂を添加して混練し、インク化してペースト状とした。

【0023】次にこのペーストを250メッシュ(乳剤※

20※厚15μm)のスクリーンにてソーダ石灰ガラス基板上に直径1.5cmの円形パターンを常法に従って印刷し、これを580℃で10分間焼成し、試料を作成した。

【0024】次いで、得られた試料のシート抵抗値を測定した。その結果を表2に記す。

【0025】

【表5】

表 2

成分(重量%)	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
Al	65	60	55	55	55
ガラス粉末	30	25	25	20	15
Ge	5	15	20	25	30
シート抵抗値(mΩ/□)	41	43	44	48	55

【0026】比較例1～3

表3に示すように、本発明の組成の範囲外の組成について実施例1と同様にして得られた試料のシート抵抗値を★

★測定した。その結果を表3に記す。

【0027】

【表6】

表 3

成分(重量%)	比較例1	比較例2	比較例3
Al	70	60	60
ガラス粉末	30	15	15
Ge	—	25	—
AlP	—	—	25
シート抵抗値(mΩ/□)	80.0	83.9	87.8

【0028】比較例4～5

表4に示すように、本発明の組成の範囲外の組成について

て実施例21と同様にして得られた試料のシート抵抗値を測定した。その結果を表4に記す。

【0029】
【表7】

表 4

成分(重量%)	比較例 4	比較例 5
Al	70	55
ガラス粉末	30	10
Ge	—	35
シート抵抗値(mΩ/□)	5771	341

(5)

特開平5-298917

8

【0030】以上の結果より、本発明の組成物により得られる試料は、シート抵抗値が低く、優れた導電性を発揮していることがわかる。

10

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³
H01G 4/12

識別記号
427

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

